

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 9 - 1 4 3 7 8 6

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 143786

(43) 【公開日】 平成 9 年 (1 9 9 7) 6 月 3 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) June 3 days

(54) 【発明の名称】 銀および銀合金めっき浴

(54) [Title of Invention] SILVER AND SILVER ALLOY PLATING BATH

(51) 【国際特許分類第 6 版】

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

G25D 3/46

C25D 3/46

3/64

3/64

【 F I 】

[FI]

G25D 3/46

C25D 3/46

3/64

3/64

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 5

[Number of Claims] 5

【出願形態】 F D

[Form of Application] Floppy disk

【全頁数】 1 0

[Number of Pages in Document] 10

(21) 【出願番号】 特願平 7 - 3 1 9 7 4 0

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7 - 319740

(22) 【出願日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 1 1 月 1 5 日

(22) [Application Date] 1995 (1995) November 15 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 0 0 0 1 2 0 3 8 6

[Applicant Code] 000120386

【氏名又は名称】 荏原ユーザライト株式会社

[Name] EBARA UDYLITE CO., LTD.

【住所又は居所】 東京都台東区東上野 2 丁目 1 8 番 8 号

[Address] Tokyo Taito-ku Higashi Ueno 2-Chome 18-8

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 大野 寛二

[Name] Ono Hiroji

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市善行坂 1 - 1 - 6 在
原ユーザライト株式会社中央研究所内

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Fujisawa City Zengyozaka 1 - 1 - 6 Ebara Udylite Co., Ltd. Central Research

(72) 【発明者】

【氏名】村松 芳明

【住所又は居所】神奈川県藤沢市善行坂 1-1-6 荏原ユーザライト株式会社中央研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】土井 香苗

【住所又は居所】神奈川県藤沢市善行坂 1-1-6 荏原ユーザライト株式会社中央研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】矢田 佳彦

【住所又は居所】神奈川県藤沢市善行坂 1-1-6 荏原ユーザライト株式会社中央研究所内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 シアン系化合物を利用することなく、析出皮膜や浴管理等の面では従来のシアン系化合物を用いためっき浴と同等である銀および銀合金めっき浴を提供する。

【解決手段】 次の成分、(a) Ag^+ イオン、(b) 含イオウ化合物の 1 種またはそれ以上、(c) 非イオン界面活性剤、を含有し、シアン系化合物を含まないことを特徴とする銀めっき浴、および、さらに次の成分 (d) Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 In^{3+} 、 Tl^+ 、 Zn^{2+} および Bi^{3+} からなる群から選ばれた金属イオンの 1 種またはそれ以上、を含有し、シアン系化合物を含まないことを特徴とする銀合金めっき浴。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 3 成分 (a) ~ (c) (a) Ag^+ イオン (b) 含イオウ化合物の 1 種またはそれ以上 (c) 非イオン界面活性剤を含有し、シアン系化合物を含まないことを特徴とする銀めっき浴。

Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Muramatsu Yoshiaki

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Fujisawa City Zengyoz aka 1-1-6 Ebara Udylite Co., Ltd. Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Doi Kanae

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Fujisawa City Zengyoz aka 1-1-6 Ebara Udylite Co., Ltd. Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Yada Yoshihiko

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Fujisawa City Zengyoz aka 1-1-6 Ebara Udylite Co., Ltd. Central Research Laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] In precipitation film and bath handling or other aspect silver and the silver alloy plating bath which are equal to plating bath which uses conventional cyanide compound are offered without utilizing cyanide compound.

[Means of Solution] Silver alloy plating bath which designates that following component, (a) Ag^+ ion, the one kind or more of (b) sulfur-containing compound, (c) nonionic surfactant, it contains, silver plating bath which designates that cyanide compound is not included as feature, and, furthermore the following component (d) Sn^{2+} , one kind or more of metal ion which is chosen from the group which consists of Cu^{2+} , In^{3+} , Tl^+ , Zn^{2+} and the Bi^{3+} , it contains, does not include cyanide compound as feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] One kind or more (c) nonionic surfactant of below-mentioned 3 component (a) to (c) (a) Ag^+ ion (b) sulfur-containing compound is contained, silver plating bath which designates that cyanide compound is not included as

【請求項2】 下記4成分(a)～(d)

(a) Ag⁺イオン

(b) 含イオウ化合物の1種またはそれ以上

(c) 非イオン界面活性剤

(d) Sn²⁺、Cu²⁺、In³⁺、Tl⁺、Zn²⁺およびBi³⁺からなる群から選ばれた金属イオンの1種またはそれ以上

を含有し、シアン系化合物を含まないことを特徴とする銀合金めっき浴。

【請求項3】 含イオウ化合物が、チオ尿素系化合物、チアゾール系化合物、スルフェンアミド系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバミン酸塩系化合物、ビスフェノール系化合物、ベンツイミダゾール系化合物および有機チオ酸系化合物からなる群より選ばれるものである請求項第1項または第2項記載のめっき浴。

【請求項4】 更に少なくとも一種のアルカンスルホン酸イオン又はアルカノールスルホン酸イオンを含有する請求項第1項または第2項記載のめっき浴。

【請求項5】 非イオン界面活性剤が次の式(1)～(4)

feature.

[Claim2] Below-mentioned 4 component (a) to (d)

(A) Ag⁺ ion

(B) One kind or more of sulfur-containing compound

(C) Nonionic surfactant

(D) Is chosen from group which consists of Sn²⁺, Cu²⁺, the In³⁺, Tl⁺, Zn²⁺ and Bi³⁺ one kind or more of metal ion which

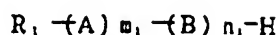
Silver alloy plating bath which designates that it contains, does not include the cyanide compound as feature.

[Claim3] Sulfur-containing compound, thiourea compound, thiazole compound and sulfenamide compound, thiuram compound, dithiocarbamic acid salt compound, from bisphenol compound, benzimidazole compound and group which consists of organic thioic acid compound plating bath which is stated in the Claim 1 or Claim 2 which is something which is chosen.

[Claim4] Furthermore plating bath which is stated in Claim 1 or Claim 2 which contains the alkane sulfonate or alkanol sulfonate of at least one kind.

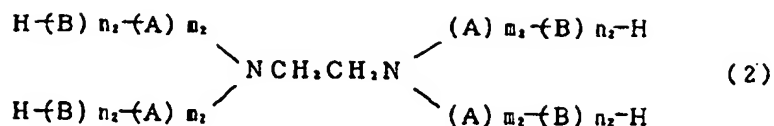
[Claim5] Nonionic surfactant next formula (1) to (4)

【化 1】



[Chemical Formula 1]

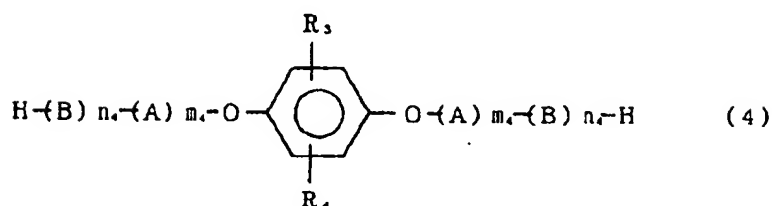
(1)



(2)



(3)



(4)

〔式中、 R_1 は、炭素数8～22の脂肪族アルコール、炭素数1～25のアルキル基で置換されたフェノール、炭素数1～25のアルキルで置換された β -ナフトール、炭素数1～25のアルコキシ化リン酸、炭素数8～22の脂肪酸でエステル化したソルビタンもしくはステレン化フェノール（そのフェノール核の水素は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基で置換されてもよい）からそれらの水酸基の水素原子を除いて得られる残基または水素原子を示し、 R_2 は炭素数8～18のアルキル基を、 R_3 および R_4 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、 A は $-CH_2CH_2O-$ を、 B は $-CH_2CH(CH_3)O-$ を示し、 m_1 および n_1 は0～30の整数、 m_2 、 n_2 、 m_3 および n_3 は0～40の整数、 m_4 および n_4 は0～20の整数をそれぞれ示す。但し、 m_1 と n_1 、 m_2 と n_2 、 m_3 と n_3 および m_4 と n_4 がそれぞれ同時に0となることはなく、 $m_1 \sim m_4$ および $n_1 \sim n_4$ は、置換基における総数を意味し、 A と B の存在位置は限定されないものとする〕で表わされるものの何れかである請求項第1項または第2項記載のめっき浴。

Plating bath which is stated in Claim 1 or Claim 2 which is either of those which are displayed with [Inside of Formula, As for R_1 , carbon number 8 to 22 aliphatic alcohol, It was substituted with carbon number 1 to 25 alkyl group phenol, It was substituted with carbon number 1 to 25 alkyl - naphthol, carbon number 1 to 25 alkoxylated phosphoric acid, residue or hydrogen atom which is acquired excluding hydrogen atom of those hydroxy group from sorbitan or styrene modified phenol (As for hydrogen of phenol core with carbon number 1 to 4 alkyl group or phenyl group optionally substitutable) which esterification are done with the carbon number 8 to 22 aliphatic acid to show, As for R_2 carbon number 8 to 18 alkyl group, as for R_3 and R_4 hydrogen atom or carbon number 1 to 5 alkyl group is shown, as for $A - CH_2CH_2O-$, as for $B - CH_2CH(CH_3)O-$ is shown, as for m_1 and n_1 integer of 0 to 30, as for the m_2 , n_2 , m_3 and n_3 integer of 0 to 40, as for m_4 and n_4 integer of 0 to 20 is shown respectively. As for each one simultaneously becoming 0 there not to be a however a m_1 and a n_1 , a m_2 and a n_2 , a m_3 and a n_3 or a m_4 and a n_4 , as for m_1 to m_4 and n_1 to n_4 , it means the total number in substituent, position of A and B is not limited does].

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銀および銀合金めっき浴に関し、更に詳細には、シアン系化合物を使用しない銀および銀合金めっき浴に関する。

【0002】

【従来の技術】銀および銀合金めっき浴等のめっき浴には古くからシアン系の浴が知られている。このシアン系の貴金属めっき浴は、析出する金属結晶の緻密さ、均一電着性、浴管理の容易さなどの点で優れたものであり、装飾品の他、半導体部品やプリント基板関係におけるめっきにおいても広く利用されている。

【0003】しかしながら、これらのめっき浴は毒性の強いシアン化物を利用するものであるため、作業環境、環境保全、排水処理等の面には多くの問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、シアン系化合物を利用することなく、析出皮膜や浴管理等の面では従来のシアン化物系のめっき浴と同等である銀および銀合金めっき浴の提供が求められていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、シアン系化合物を使用しない銀および銀合金めっき浴に関し鋭意研究を行っていたところ、ある種の含イオウ化合物をAg⁺イオンの置換防止剤として添加し、非イオン界面活性剤を加えた銀および銀合金めっき浴を用いれば、シアン化物系めっき浴を使用した場合と同等な銀および銀合金皮膜が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち本発明は、下記3成分(a)～(c)

(a) Ag⁺イオン

(b) 含イオウ化合物の1種またはそれ以上

(c) 非イオン界面活性剤

を含有し、シアン系化合物を含まないことを特徴とする

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards silver and silver alloy plating bath, furthermore in detail, it regards silver and silver alloy plating bath which do not use cyanide compound.

[0002]

[Prior Art] Bath of for a long time cyanide type is known in silver and silver alloy plating bath or other plating bath. noble metal plating bath of this cyanide type of density of metal crystal which is precipitated, is something which is superior in ease or other point of the uniform electrodeposition property and bath handling, other than decoration, regarding plating in the relationship of semiconductor part and print substrate it is utilized widely.

[0003] But, as for these plating bath because it is something which utilizes the cyanide where toxicity is strong, there were many problem in work environment, the preservation of environment and wastewater treatment or other aspect.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] Therefore, without utilizing cyanide compound, in precipitation film and the bath handling or other aspect offer of silver and silver alloy plating bath which are equal to the plating bath of conventional cyanide type was sought.

[0005]

[Means to Solve the Problems] These inventors when diligent research was done in regard to silver and silver alloy plating bath which do not use cyanide compound, adds sulfur-containing compound of a certain kind as the substitution-preventing agent of Ag⁺ ion and if uses silver and silver alloy plating bath which add the nonionic surfactant, when cyanide plating bath is used and fact that identical silver and the silver alloy film are acquired was discovered, this invention was completed.

[0006] Namely as for this invention, below-mentioned 3 component (a) to (c)

(A) Ag⁺ ion

(B) One kind or more of sulfur-containing compound

(C) Nonionic surfactant

It is something which offers silver plating bath which designates

銀めっき浴を提供するものである。

【0007】また、本発明は、下記4成分(a)～(d)

(a) Ag⁺イオン

(b) 含イオウ化合物の1種またはそれ以上

(c) 非イオン界面活性剤

(d) Sn²⁺、Cu²⁺、In³⁺、Tl⁺、Zn²⁺およびBi³⁺からなる群から選ばれた金属イオンの1種またはそれ以上

を含有し、シアン系化合物を含まないことを特徴とする銀合金めっき浴をも提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の酸性銀および銀合金めっき浴の(a)成分であるAg⁺イオンは、メタンスルホン酸銀、エタンスルホン酸銀等のアルカンスルホン酸銀塩、イソプロパノールスルホン酸銀等のアルカノールスルホン酸銀塩、酸化銀、塩化銀、硝酸銀等の水溶性銀塩を水に溶解することにより得られる。好ましい水溶性銀塩としては、銀アルカンスルホン酸塩および銀アルカノールスルホン酸塩が挙げられる。

【0009】また、本発明の(b)成分である含イオウ化合物とは、分子中に硫黄原子を含む化合物であり、浴中でAg⁺の置換防止剤として機能するものをいう。

【0010】含イオウ化合物の例としては、チオ尿素、二酸化チオ尿素、1-アセチル-2-チオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、sym-ジ-ortho-トリルチオ尿素、sym-ジ-p-トリルチオ尿素、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)チオ尿素、1-フェニル-3-(2-チアゾリル)-2-チオ尿素、塩酸ベンジルイソチオ尿素、2-マロニルチオ尿素、S-メチルイソチオ尿素硫酸塩、N,N'-ジフェニルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、N,N'-ジエチルチオ尿素、1-ナフチルチオ尿素、1,3-ビス(ジメチルアミノプロピル)-2-チオ尿素、トリブチルチオ尿素等のチオ尿素系化合物；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアゾールジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2-(N,N'-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェン

that it contains, does not include cyanide compound as feature.

[0007] In addition, as for this invention, below-mentioned 4 component (a) to (d)

(A) Ag⁺ ion

(B) One kind or more of sulfur-containing compound

(C) Nonionic surfactant

(D) Is chosen from group which consists of Sn²⁺, Cu²⁺, the In³⁺, Tl⁺, Zn²⁺ and Bi³⁺ one kind or more of metal ion which

It is something which offers also silver alloy plating bath which designates that it contains, does not include cyanide compound as feature.

[0008]

[Embodiment of Invention] Ag⁺ ion which is a acidity silver of this invention and a component (a) of silver alloy plating bath is acquired by melting silver methane sulfonate, silver ethane sulfonate or other alkane sulfonic acid silver salt, silver isopropanol sulfonate or other alkanol sulfonic acid silver salt, silver oxide, the silver chloride and silver nitrate or other water soluble silver salt in water. As desirable water soluble silver salt, you can list silver alkane sulfonate and silver alkanol sulfonate.

[0009] In addition, sulfur-containing compound which is a component (b) of this invention is compound which includes sulfur atom in molecule, while bathing it means that it functions as substitution-preventing agent of Ag⁺.

[0010] As example of sulfur-containing compound, thiourea, thiourea dioxide and 1-acetyl-2-thiourea, the allyl thiourea, ethylene thiourea and sym-di-o-tolyl thiourea, sym-di-p-tolyl thiourea, the 1,3-bis(hydroxymethyl) thiourea and 1-phenyl-3-(2-thiazolyl)-2-thiourea, thiourea compound of benzyl isothiurea hydrochloride, 2-malonyl thiourea, the S-methylisothiurea sulfate, N,N'-di phenylthiourea, trimethyl thiourea, N,N'-di ethyl thiourea, 1-naphthyl thiourea, 1,3-bis(dimethylaminopropyl)-2-thiourea and the tributyl thiourea; cyclohexylamine salt of 2-mercaptobenzothiazole, di benzothiazole disulfide and 2-mercaptobenzothiazole, 2-(N,N'-di ethyl thio carbamoyl thio) benzothiazole and 2-(4'-morpholino dithio) benzothiazole or other thiazole compound; N-cyclohexyl-2-benzo thiazolyl sulfenamide, N-t-butyl-2-benzo thiazolyl sulfenamide, N-oxy diethylene-2-benzo thiazolyl sulfenamide and N,N-di cyclohexyl-2-benzo thiazolyl

アミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリル
スルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾ
チアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジシクロヘキシル
-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェ
ンアミド系化合物；テトラメチルチウラムジスルフィド
、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチ
ウラムジスルフィド、テトラキス（2-エチルヘキシル
）チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノス
ルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド
等のチウラム系化合物；ペンタメチレンジチオカルバミ
ン酸ピペリジン塩、ピペコリルジチオカルバミン酸ピペ
コリン塩、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジ
ブチルジチオカルバミン酸ナトリウム等のジチオカルバ
ミン酸塩系化合物；4,4'-チオビス（3-メチル-6
-tert-ブチルフェノール）等のビスフェノール系
化合物；2-メルカプトベンツイミダゾール、2-メル
カプトメチルベンツイミダゾール等のベンツイミダゾー
ル系化合物；チオジプロピオン酸ジラウリル等の有機チ
オ酸系化合物；N-シクロヘキシルチオフタルイミド等
のスコッチ防止剤；4,4'-ジチオモルホリン等の加硫
剤；o,o'-ジベンズアミドジフェニルジスルフィド等
の素練促進剤；その他、2-ベンゾキサゾールチオール
、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2
、5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールニカリ
ウム、ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウ
ム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水合物、
チオグリコール、チオグリコール酸、チオジグリコール
酸、β-チオジグリコール等の含イオウ化合物を挙げる
ことができる。これら含イオウ化合物は、一種で配合し
てもよいが、二種以上を組み合わせて配合することが好
ましく、特にチオ尿素系化合物を中心に複数の含イオウ
化合物を組み合わせたことが好ましい。

【0011】更に、本発明の（c）成分である非イオン
界面活性剤は、密着性よく緻密で平滑なめつき面を得る
ために使用されるものであり、本発明において本成分を
欠くと満足に行く銀および銀合金めつき被膜が得られな
い。

【0012】この（c）成分の好ましい具体例としては
、下記一般式（1）～（4）の何れかで表される化合物
を主成分とするものが挙げられる。

【0013】

sulfenamide or other sulfenamide compound；tetramethyl
thiuram disulfide, tetraethyl thiuram disulfide, tetrabutyl
thiuram disulfide, tetrakis (2-ethylhexyl) thiuram disulfide,
tetramethyl thiurammonosulfide and dipentamethylene
thiuram tetrasulfide or other thiuram compound；piperidine
pentamethylenedithiocarbamate salt, pipercolyl dithiocarbamic
acid pipercoline salt, sodium diethyl dithiocarbamate and
sodium dibutyl dithiocarbamate or other dithiocarbamic acid salt
compound；4,4'-thio bis (3-methyl-6-t-butyl phenol)
or other bisphenol compound；2-mercapto benzimidazole and
2-mercapto methyl benzimidazole or other benzimidazole
compound；dilauryl thiodipropionate or other organic thioic
acid compound；N-cyclohexyl thiophthalimide or other
antiscorching agent；the 4,4'-di thiomorpholine or other
vulcanization agent；o,o'-di benzamide biphenyl disulfide or
other blending promoter；in addition, 2-benzoxazole thiol
and 2,5-di mercapto-1,3,4-thiadiazole, the 2,5-di mercapto
-1,3,4-thiadiazole dipotassium, diethylammonium diethyl
dithiocarbamate, sodium diethyl dithiocarbamate trihydrate,
thioglycol, thioglycolic acid, the thiodiglycolic acid and
-thiodiglycol or other sulfur-containing compound can be listed.
It is possible to combine these sulfur-containing compound, with
one kind, but, it is desirable to combine combining 2 kinds or
more especially thiourea compound thing is desirable in center
combining sulfur-containing compound of plural.

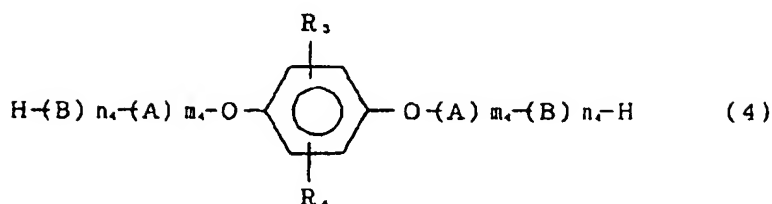
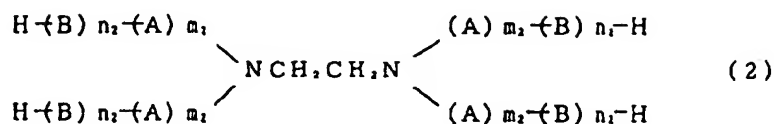
[0011] Furthermore, nonionic surfactant which is a component
(c) of this invention is something which is used in order
conformity well to obtain smooth plated surface with the dense,
that it regards to this invention and lacks this component silver
or the silver alloy plated coating which it is satisfied are not
acquired.

[0012] You can list those which designate compound which is di
splayed with either of below-mentioned General Formula (1) to
(4) as embodiment where this component (c) is desirable, as
main component.

[0013]

【化2】

[Chemical Formula 2]



【0014】【式中、 R_1 は、炭素数8～22の脂肪族アルコール、炭素数1～25のアルキル基で置換されたフェノール、炭素数1～25のアルキルで置換されたβ-ナフトール、炭素数1～25のアルコキシ化リン酸、炭素数8～22の脂肪酸でエステル化したソルビタンもしくはステレン化フェノール（そのフェノール核の水素は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基で置換されてもよい）からそれらの水酸基の水素原子を除いて得られる残基または水素原子を示し、 R_2 は炭素数8～18のアルキル基を、 R_3 および R_4 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、Aは $-CH_2CH_2O-$ を、Bは $-CH_2CH(CH_3)O-$ を示し、 m_1 および n_1 は0～30の整数、 m_2 、 n_2 、 m_3 および n_3 は0～40の整数、 m_4 および n_4 は0～20の整数をそれぞれ示す。

但し、 m_1 と n_1 、 m_2 と n_2 、 m_3 と n_3 および m_4 と n_4 がそれぞれ同時に0となることはなく、 $m_1 \sim m_4$ および $n_1 \sim n_4$ は、置換基における総数を意味し、AとBの存在位置は限定されないものとする]

[0014] [Inside of Formula, As for R_1 , carbon number 8 to 22 aliphatic alcohol, It was substituted with carbon number 1 to 25 alkyl group phenol, It was substituted with carbon number 1 to 25 alkyl - naphthol, carbon number 1 to 25 alkoxyated phosphoric acid, residue or hydrogen atom which is acquired excluding hydrogen atom of those hydroxy group from sorbitan or styrene modified phenol (As for hydrogen of phenol core with carbon number 1 to 4 alkyl group or phenyl group optionally substitutable) which esterification are done with the carbon number 8 to 22 aliphatic acid to show, As for R_2 carbon number 8 to 18 alkyl group, as for R_3 and R_4 hydrogen atom or carbon number 1 to 5 alkyl group is shown, as for A - CH_2CH_2O- , as for B - $CH_2CH(CH_3)O-$ is shown, as for m_1 and n_1 integer of 0 to 30, as for the m_2 , n_2 , m_3 and n_3 integer of 0 to 40, as for m_4 and n_4 integer of 0 to 20 is shown respectively. As for each one simultaneously becoming 0 there not to be a however a m_1 and a n_1 , a m_2 and a n_2 , a m_3 and a n_3 or a m_4 and a n_4 , as for m_1 to m_4 and n_1 to n_4 , it means the total number in substituent, position of A and B is not limited does]

【0015】これらの非イオン界面活性剤は、いずれも対応する脂肪族アルコール、置換フェノール、アルキル

[0015] These nonionic surfactant in each case are something which can be manufactured with the aliphatic alcohol, substituted

で置換β-ナフトール、アルコキシ化リン酸、エステル化したソルビタン、ステレン化フェノール、エチレンジアミン、モノアルキルアミン、アルキル置換されていても良いジフェノールにエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドを所定のモル数付加させることによって調製できるものであるが、また、市販品としても容易に入手できるものである。

【0016】市販品の例としては、前記式(1)で表されるものとして、プルファックLF401(BASF社製)等が、式(2)で表されるものとして、テトロニックTR-702(旭電化工業社製)等がそれぞれ挙げられ、また、式(3)で表されるものはナイミーンL-207(日本油脂社製)等、式(4)で表されるものは、リポノックスNC-100(ライオン社製)等がそれぞれ挙げられる。

【0017】また更に、本発明の(d)成分は、 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 In^{3+} 、 Tl^{+} 、 Zn^{2+} および Bi^{3+} から選ばれた金属(以下、これら金属を「合金成分」ということがある)のイオンであり、合金成分の水溶性塩を水に溶解することにより得られる。

【0018】合金成分の水不溶性塩のうち、錫塩の例としては、メタンスルホン酸錫、エタンスルホン酸錫、イソプロパノールスルホン酸錫、塩化第一錫、酸化第一錫、酸化第二錫、硫酸第一錫等が、銅塩の例としては、メタンスルホン酸銅、エタンスルホン酸銅、イソプロパノールスルホン酸銅、硫酸銅、酸化第二銅、硝酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、炭酸銅等が、インジウム塩の例としては、メタンスルホン酸インジウム、エタンスルホン酸インジウム、イソプロパノールスルホン酸インジウム、インジウム等が、タリウム塩の例としては、メタンスルホン酸タリウム、エタンスルホン酸タリウム、イソプロパノールスルホン酸タリウム、酸化タリウム、硫酸タリウム、硝酸タリウム、塩化タリウム、酢酸タリウム等が、亜鉛塩の例としては、メタンスルホン酸亜鉛、エタンスルホン酸亜鉛、イソプロパノールスルホン酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛等が、ビスマス塩の例としては、メタンスルホン酸ビスマス、エタンスルホン酸ビスマス、イソプロパノールスルホン酸ビスマス、酸化ビスマス、硝酸ビスマス等がそれぞれ挙げられる。

【0019】本発明の銀および銀合金浴は、常法に従い、酸性浴中に前記(a)成分～(c)成分または(a)成分～(d)成分を添加することにより調製される。具体的には、硫酸や、アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸等で酸性とした水溶液中に、(b)成分である含イオウ化合物を加え、十分に溶解させた後、前記の

phenol and alkyl which correspond substitution - naphthol, alkoxyated phosphoric acid and sorbitan, styrene modified phenol, ethylenediamine, monoalkyl amine and the alkyl substituted which esterification are done by specified number of moles adding ethylene oxide and/or propylene oxide in the biphenol which is good being done, but in addition, it is something which can be procured easily as commercial product.

[0016] Respectively as is displayed with Formula (2), as example of commercial product, as is displayed with aforementioned Formula (1), Tetronic TR-702 (Asahi Denka Kogyo K.K. (DB 69-057-1187) supplied) etc you can list Plurafac LF401 (BASF supplied) etc, in addition, as for those which are displayed with the Formula (3), as for those which such as Nymine L-207 (NOF Corporation (DB 69-055-2575) supplied) are displayed with the Formula (4), you can list Liponox NC-100 (Lion Corp. (DB 69-055-2757) supplied) etc respectively.

[0017] In addition furthermore, (d) component of this invention is ion of the metal (Below, there are times when these metal are said "alloy component" with) which is chosen from Sn^{2+} , Cu^{2+} , In^{3+} , the Tl^{+} , Zn^{2+} and Bi^{3+} , it is acquired by melting water soluble salt of the alloy component in water.

[0018] Among of water insoluble salt of alloy component, As example of tin salt, tin methane sulfonate, tin ethane sulfonate, tin isopropanol sulfonate, tin(II) chloride, tin(II) oxide, tin(IV) oxide, tin(I) sulfate etc, As example of copper salt, copper methane sulfonate, copper ethane sulfonate, copper isopropanol sulfonate, copper sulfate, copper(II) oxide, copper nitrate, copper(I) chloride, copper(II) chloride, copper carbonate etc, As example of indium salt, indium methane sulfonate, bismuth methane sulfonate, bismuth ethane sulfonate, bismuth isopropanol sulfonate, bismuth oxide and bismuth nitrate etc you can list zinc methane sulfonate, zinc ethane sulfonate, zinc isopropanol sulfonate, zinc chloride, zinc nitrate, zinc carbonate and zinc sulfate etc, respectively as example of bismuth salt, indium ethane sulfonate, the indium isopropanol sulfonate and indium etc, as example of thallium salt, thallium methane sulfonate, the thallium ethane sulfonate, thallium isopropanol sulfonate, thallium oxide, thallium sulfate, thallium nitrate, thallium chloride and the thallium acetate etc, as example of zinc salt.

[0019] Silver and silver alloy bath of this invention are manufactured by adding the aforementioned component (a) to component (c) or component (a) to (d) component in acidic bath in accordance with the conventional method. Concretely, in aqueous solution which is made acidity with such as sulfuric acid and alkane sulfonic acid and alkanol sulfonic acid, it is

水溶性銀塩および合金成分の水溶性塩を加え、さらに (c) 成分である非イオン界面活性剤を添加することにより調製される。

【0020】本発明の銀および銀合金浴においては、溶性を酸性にするだけでなく、浴中の金属イオンを安定に保つ作用もあるため、アルカンスルホン酸およびアルカノールスルホン酸を用いることが好ましい。具体的には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等を用いることが好ましい。

【0021】これらの酸は、水溶性錫塩や合金成分の水溶性塩がアルカンスルホン酸塩またはアルカノールスルホン酸塩である場合は、それらの塩の酸基と共通のものであっても異なるものであってもよく、二種類以上を併用してもよい。浴中のアルカンスルホン酸およびアルカノールスルホン酸の濃度は、そのイオン濃度として約5～300 g/l が適当である。

【0022】本発明の銀および銀合金浴中の全金属イオン濃度は0.5～240 g/l 程度とすることが適当である。また、銀合金浴における (a) 成分と (d) 成分の量は、目標とする合金組成に合せて調製する必要があるが、一般には (a) 成分は、Ag⁺として5～200 g/l 程度であることが好ましく、また、(d) 成分は、合金成分イオンの種類によっても異なるが、一般に0.1～40 g/l 程度であることが好ましい。(b) 成分の量は (a) 成分の濃度によっても異なるが、一般に0.01～40 g/l 程度、特に0.1～20 g/l 程度であることが好ましい。更に、(c) 成分の量は、密着性よく緻密で平滑なめっき面を得るのに十分な量で良く、一般には、0.5～30 g/l 程度である。

【0023】本発明の銀および銀合金めっき浴には、上記した成分の他、本発明の効果を損なわない範囲で光沢剤、酸化防止剤、湿潤剤等を必要に応じて添加することができる。

【0024】また、Sn²⁺を用いる場合は、スズの酸化防止剤として、例えばフェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール等のヒドロキシフェニル化合物や、L-アスコルビン酸、ソルビトール等を利用することができる。

【0025】かくして得られる本発明の酸性銀および銀合金浴を用いてめっきを行う場合、例えば、めっき浴の浴温は約10～60℃程度、好ましくは約20～30℃程度、陰極電流密度は約0.01～100 A/dm²程度

manufactured by adding nonionic surfactant which is a component (c) in fully including sulfur-containing compound which is a component (b), after melting, including aforementioned water soluble silver salt and water soluble salt of the alloy component, furthermore.

[0020] Regarding silver and silver alloy bath of this invention, not only designating the bath characteristic as acidity, because there is also action which maintains the metal ion which is in midst of bathing at stability, it is desirable to use alkane sulfonic acid and alkanol sulfonic acid. concretely, it is desirable to use methane sulfonic acid and ethane sulfonic acid etc.

[0021] These acid, when water soluble salt of water soluble tin salt and alloy component is alkane sulfonate or the alkanol sulfonate, being something which is common with acid group of those salt, may be something which differs, to jointly use two kinds or more are possible. As for concentration of alkane sulfonic acid and alkanol sulfonic acid which are in midst of bathing, approximately 5 to 300 g/l is suitable as ion concentration.

[0022] As for silver of this invention and total metal ion density in silver alloy bath it is suitable to make 0.5 to 240 g/l extent. In addition, quantity of component (a) and (d) component in the silver alloy bath adjusting to alloy composition which is made goal has necessity to manufacture, but generally as for component (a), it is desirable to be 5 to 200 g/l extent as Ag⁺ in addition, but (d) component differs, with the types of alloy component ion it is desirable to be 0.1 to 40 g/l extent generally. Quantity of component (b) differs, with density of component (a), but it is desirable to be 0.01 to 40 g/l extent and especially 0.1 to 20 g/l extent generally. furthermore, quantity of component (c) is good being the sufficient amount in order conformity well to obtain smooth plated surface with dense, generally, it is 0.5 to 30 g/l extent.

[0023] In silver and silver alloy plating bath of this invention, other than the component which was inscribed, brightener, antioxidant and humectant etc the according to need can be added in range which does not impair effect of the this invention.

[0024] In addition, when Sn²⁺ is used, for example phenol, catechol, resorcinol, the hydroquinone, pyrogallol or other hydroxyphenyl compound and L-ascorbic acid and sorbitol etc can be utilized as antioxidant of tin.

[0025] When plating is done making use of acidity silver and silver alloy bath of the this invention which is acquired in this way, as for bath temperature of for example plating bath approximately 10 to 60 °C extent, preferably

、好ましくは約0.1～10 A/dm²程度でめっきすることができる。また、陽極としては、不溶性電極等を利用することができる。

【0026】以上の酸性銀および銀合金めっき浴から得られる銀めっきあるいは銀合金めっき皮膜は、従来のシアンめっき浴で得られる銀あるいは銀合金めっき皮膜と同等の緻密性を有するものであり、電気部品端子やプリント配線基板のめっき浴として利用することができるものである。

【0027】

【実施例】以下、実施例、比較例および試験例を挙げ、本発明を説明するが、本発明はこれら実施例等になら制約されるものではない。

【0028】実施例 1

下記組成により、常法にしたがって銀めっき浴を調製した。

(組 成)

メタンスルホン酸銀 (I)
10 g/l

メタンスルホン酸 (遊離酸) 1
00 g/l

アリルチオ尿素
20 g/l

2-メルカプトベンツイミダゾール
1 g/l

ノニルフェノールエトキシレートの
10 g/l

エチレンオキシド 12 モル付加物

【0029】実施例 2

下記組成により、常法にしたがって銀合金めっき浴を調製した。

(組 成)

メタンスルホン酸銀 (I)
1 g/l

メタンスルホン酸錫 (II)
40 g/l

approximately 20 to 30 °C extent, cathode current density approximately 0.01 to 100 A/dm² extent, plating is possible with preferably approximately 0.1 to 10 A/dm² extent. As anode, insoluble electrode etc can be utilized.

[0026] Silver plating or silver alloy plated film which is acquired from acidity silver and silver alloy plating bath above is something which possesses fineness which is equal to the silver or silver alloy plated film which is acquired with conventional cyanide type plating bath is something which it can utilize as plating bath of electrical component terminal and printed circuit board.

[0027]

[Working Example(s)] Below, Working Example and Comparative Example and Test Example are listed, this invention is explained, but the this invention what is not something which is restricted in these Working Example etc.

[0028] Working Example 1

With below-mentioned composition, following to conventional method, it manufactured silver plating bath.

(composition)

Silver(I) methane sulfonate 10 g/l

Methane sulfonic acid (free acid) 100 g/l

Allyl thiourea 20 g/l

2 - mercapto benzimidazole 1 g/l

10 g/l of nonyl phenol ethoxylate

Ethylene oxide 12 mole adduct

[0029] Working Example 2

With below-mentioned composition, following to conventional method, it manufactured silver alloy plating bath.

(composition)

Silver(I) methane sulfonate 1 g/l

Tin(II) methane sulfonate 40 g/l

メタンスルホン酸（遊離酸） 20 g/l	1	Methane sulfonic acid (free acid)	120 g/l
チオ尿素 5 g/l		Thiourea	5 g/l
N,N'-ジエチルチオ尿素 5 g/l		N,N'-di ethyl thiourea	5 g/l
ラウリルアミンの 8 g/l			8 g/l of lauryl amine
エチレンオキサイド7モル付加物		Ethylene oxide 7 mole adduct	
カテコール 1 g/l		Catechol	1 g/l

【0030】実施例 3

下記組成により、常法にしたがって銀合金めっき浴を調製した。

(組 成)

メタンスルホン酸銀 (I) 1 g/l		Silver(I) methane sulfonate	1 g/l
メタンスルホン酸錫 (II) 30 g/l		Tin(II) methane sulfonate	30 g/l
メタンスルホン酸ビスマス (II) 3 g/l		Bismuth(II) methane sulfonate	3 g/l
メタンスルホン酸（遊離酸） 80 g/l		Methane sulfonic acid (free acid)	80 g/l
チオグリコール酸 5 g/l		Thioglycolic acid	5 g/l
2-ベンゾキサゾールチオール 3 g/l		2 - benzoxazole thiol	3 g/l
β -ナフトールの 4 g/l			4 g/l of β -naphthol
エチレンオキサイド8モル付加物		Ethylene oxide 8 mole adduct	

【0031】実施例 4

下記組成により、常法にしたがって銀合金めっき浴を調製した。

(組 成)

エタンスルホン酸銀 (I) 0.5 g/l		Silver(I) ethane sulfonate	0.5 g/l
--------------------------	--	----------------------------	---------

[0030] Working Example 3

With below-mentioned composition, following to conventional method, itmanufactured silver alloy plating bath.

(composition)

		Silver(I) methane sulfonate	1 g/l
		Tin(II) methane sulfonate	30 g/l
		Bismuth(II) methane sulfonate	3 g/l
		Methane sulfonic acid (free acid)	80 g/l
		Thioglycolic acid	5 g/l
		2 - benzoxazole thiol	3 g/l
			4 g/l of β -naphthol
		Ethylene oxide 8 mole adduct	

[0031] Working Example 4

With below-mentioned composition, following to conventional method, itmanufactured silver alloy plating bath.

(composition)

		Silver(I) ethane sulfonate	0.5 g/l
--	--	----------------------------	---------

エタンスルホン酸錫 (II) 20 g/l		Tin(II) ethane sulfonate	20 g/l
エタンスルホン酸亜鉛 (I) 40 g/l		Zinc(I) ethane sulfonate	40 g/l
エタンスルホン酸 (遊離酸) 00 g/l	1	Ethane sulfonic acid (free acid)	100 g/l
2-メルカプトベンゾチアゾール 2 g/l		2-mercaptobenzothiazole	2 g/l
ジエチルチオカルバミン酸ナトリウム 0.5 g/l		Sodium diethyl thiocarbamate	0.5 g/l
エチレンジアミンのエチレンオキシド 5 g/l		Ethylene oxide	5 g/l of ethylenediamine
48モル、プロピレンオキシド44モル付加物		48 mole and propylene oxide 44 mole adduct	
オクチルフェノールエトキシレート 5 g/l		5 g/l of octylphenol ethoxylate	
エチレンオキシド10モル付加物		Ethylene oxide 10 mole adduct	

【0032】実施例5

下記組成により、常法にしたがって銀合金めっき浴を調製した。

(組成)

メタンスルホン酸銀 (I) 1 g/l		Silver(I) methane sulfonate	1 g/l
メタンスルホン酸錫 (II) 20 g/l		Tin(II) methane sulfonate	20 g/l
メタンスルホン酸銅 (II) 20 g/l		Copper(II) methane sulfonate	20 g/l
メタンスルホン酸 (遊離酸) 80 g/l		Methane sulfonic acid (free acid)	80 g/l
β -チオグリコール 4 g/l		- thiodiglycol	4 g/l
N,N'-ジエチル 4 g/l		N,N'-di ethyl	4 g/l
ジチオカルバミン酸ナトリウム		Sodium dithiocarbamate	
ラウリルエーテルのエチレンオキシド 5 g/l		Ethylene oxide	5 g/l of lauryl ether

[0032] Working Example 5

With below-mentioned composition, following to conventional method, it manufactured silver alloy plating bath.

(composition)

15 モル付加物

【0033】実施例 6

下記組成により、常法にしたがって銀合金めっき浴を調製した。

(組 成)

メタンスルホン酸銀 (I)
0.5 g/l

メタンスルホン酸錫 (II)
10 g/l

メタンスルホン酸インジウム (III)
1 g/l

メタンスルホン酸 (遊離酸)
0.0 g/l

2-メルカプトベンツイミダゾール
0.5 g/l

ジエチルジチオカルバミン酸
2 g/l

ジエチルアンモニウム

ドデシルアミンのエチレンオキシド
10 g/l

8 モル付加物

オクチルフェノールエトキシレートの
2 g/l

エチレンオキシド 10 モル付加物

【0034】比較例 1

下記組成により、常法にしたがって銀めっき浴を調製した。

(組 成)

メタンスルホン酸銀 (I)
10 g/l

メタンスルホン酸 (遊離酸)
0.0 g/l

ノニルフェノールエトキシレートの
10 g/l

エチレンオキシド 12 モル付加物

15 mole adduct

[0033] Working Example 6

With below-mentioned composition, following to conventional method, it manufactured silver alloy plating bath.

(composition)

Silver(I) methane sulfonate 0.5 g/l

Tin(II) methane sulfonate 10 g/l

Indium(III) methane sulfonate 1 g/l

Methane sulfonic acid (free acid) 0.100 g/l

2-mercapto benzimidazole 0.5 g/l

Diethyl dithiocarbamic acid 2 g/l

Diethyl ammonium

Ethylene oxide 10 g/l of dodecyl amine

8 mole adduct

2 g/l of octylphenol ethoxylate

Ethylene oxide 10 mole adduct

[0034] Comparative Example 1

With below-mentioned composition, following to conventional method, it manufactured silver plating bath.

(composition)

Silver(I) methane sulfonate 10 g/l

Methane sulfonic acid (free acid) 100 g/l

10 g/l of nonyl phenol ethoxylate

Ethylene oxide 12 mole adduct

【0035】比較例 2

下記組成により、常法にしたがって銀合金めっき浴を調製した。

(組 成)

メタンスルホン酸銀 (I)

1 g/l

メタンスルホン酸錫 (II)

40 g/l

メタンスルホン酸 (遊離酸)

20 g/l

ラウリルアミンの

8 g/l

エチレンオキサイド7モル付加物

カテコール

1 g/l

【0036】比較例 3

下記組成により、常法にしたがって銀合金めっき浴を調製した。

(組 成)

メタンスルホン酸銀 (I)

1 g/l

メタンスルホン酸錫 (II)

30 g/l

メタンスルホン酸ビスマス (II)

3 g/l

メタンスルホン酸 (遊離酸)

80 g/l

 β -ナフトールの

4 g/l

エチレンオキサイド8モル付加物

【0037】試験例 1

上記の実施例1～6および比較例1～3のめっき浴を使用し、30mm×10mmの銅板を5分間浸漬させ、浴の濁りおよび銀の置換を比較した。この結果を表1に示す。

【0038】

[0035] Comparative Example 2

With below-mentioned composition, following to conventional method, it manufactured silver alloy plating bath.

(composition)

Silver(I) methane sulfonate

1 g/l

Tin(II) methane sulfonate

40 g/l

Methane sulfonic acid (free acid)

120 g/l

8 g/l of lauryl amine

Ethylene oxide 7 mole adduct

Catechol

1 g/l

[0036] Comparative Example 3

With below-mentioned composition, following to conventional method, it manufactured silver alloy plating bath.

(composition)

Silver(I) methane sulfonate

1 g/l

Tin(II) methane sulfonate

30 g/l

Bismuth(II) methane sulfonate

3 g/l

Methane sulfonic acid (free acid)

80 g/l

4 g/l of β -naphthol

Ethylene oxide 8 mole adduct

[0037] Test Example 1

Above-mentioned Working Example 1 to 6 and plating bath of Comparative Example 1 to 3 were used, the copper sheet of 30 mm X 10 mm 5 min was soaked, turbidity of bath and substitution of silver were compared. Result is shown in Table 1.

[0038]

(結 果)

表 1

めっき浴 換	浴の濁り	銀の置 換
実施例 1	無	無
実施例 2	無	無
実施例 3	無	無
実施例 4	無	無
実施例 5	無	無
実施例 6	無	無
比較例 1	有	有
比較例 2	有	有
比較例 3	有	有

【0039】試験例 2

次の組成のめっき浴において、含イオウ化合物AおよびBの二種類の組み合わせを変化させた銀合金めっき浴を調製し、ここに30mm×10mmの銅板を5分間浸漬させ、浴の濁りおよび銀の置換を比較した。その結果を表2～7に示す。

(result)

Table 1

Substitution bath	of turbidity	silver of plating bath
Working Example 1	non	non
Working Example 2	non	non
Working Example 3	non	non
Working Example 4	non	non
Working Example 5	non	non
Working Example 6	non	non
Comparative Example 1 ession	possession	poss
Comparative Example 2 ession	possession	poss
Comparative Example 3 ession	possession	poss

[0039] Test Example 2

In plating bath of following composition, combination of two kinds of the sulfur-containing compound A and B silver alloy plating bath which changes was manufactured, copper sheet of 30 mm X 10 mm the 5 min was soaked here, turbidity of bath and substitution of the silver were compared. Result is shown in

【0040】

(組成)

メタンスルホン酸銀 (I)

1 g/l

メタンスルホン酸錫 (II)

40 g/l

メタンスルホン酸 (遊離酸)

20 g/l

含イオウ化合物 A

X g/l

含イオウ化合物 B

Y g/l

ラウリルアミンの

8 g/l

エチレンオキシド7モル付加物

カテコール

1 g/l

【0041】 1. チオ尿素系の組み合わせ: (I) 含イオウ化合物 Aは、チオ尿素、X=5は一定;

表 2

含イオウ化合物 B (Y=5) 浴の濁り
銀の置換

アリルチオ尿素

無

無

エチレンチオ尿素

無

無

二酸化チオ尿素

無

無

S-メチルイソチオ尿素硫酸塩

無

無

トリメチルチオ尿素

無

無

Table 2 to 7.

[0040]

(composition)

Silver(I) methane sulfonate

1 g/l

Tin(II) methane sulfonate

40 g/l

Methane sulfonic acid (free acid)

120 g/l

Sulfur-containing compound A

X g/l

Sulfur-containing compound B

Y g/l

8 g/l of lauryl amine

Ethylene oxide 7 mole adduct

Catechol

1 g/l

[0041] Combination of 1. thiourea base: as for (1) sulfur-containing compound A, as for thiourea and X=5 uniformity;

Table 2

Substitution of turbidity silver of sulfur-containing compound B(Y=5) bath

Allyl thiourea

non

nothing

Ethylene thiourea

non

nothing

Thiourea dioxide

non

nothing

S-methylisothiurea sulfate

non

nothing

Trimethyl thiourea

non

nothing

(チオ尿素のみ)

有

(Only thiourea)

Presence or absence

無

【0042】(2) 含イオウ化合物 Aは、N,N'-ジエチルチオ尿素、X=5は一定；

[0042] (2) As for sulfur-containing compound A, as for N,N'-diethyl thiourea and X=5 uniformity;

表 3

Table 3

含イオウ化合物 B (Y=5)
銀の置換

浴の濁

Substitution of turbidity silver of sulfur-containing compound B(Y=5)
bath

アリルチオ尿素
無

無

Allyl thiourea

non nothing

エチレンチオ尿素
無

無

Ethylene thiourea

non nothing

二酸化チオ尿素
無

無

Thiourea dioxide

non nothing

S-メチルイソチオ尿素硫酸塩
無

無

S - methylisothiurea sulfate

non nothing

トリメチルチオ尿素
無

無

Trimethyl thiourea

non nothing

(N,N'-ジエチルチオ尿素のみ)
無

有

(Only N,N'-di ethyl thiourea)

Presence or absence

【0043】2. チオ尿素系とチアゾール系の組み合わせ
：(1) 含イオウ化合物 Aは、S-メチルイソチオ尿素硫酸塩、X=5は一定；

[0043] Combination of 2. thiourea base and thiazole base: as for
(1) sulfur-containing compound A, as for S - methylisothiurea sulfate and X=5 uniformity;

表 4

Table 4

含イオウ化合物 B (Y=1)
銀の置換

浴の濁り

Substitution of turbidity silver of sulfur-containing compound B(Y=1)
bath

2-メルカプトベンゾチアゾール 無	無	2-mercaptobenzothiazole	non	nothing
ジベンゾチアジルスルフィド 無	無	Dibenzothiazyl disulfide	non	nothing
2-メルカプトベンゾチアゾールの 無	無	non nothing of 2-mercaptobenzothiazole		
シクロヘキシルアミン塩		Cyclohexylamine salt		
2-(N,N'-ジエチルチオ 無	無	2-(N,N-di ethyl thio	non	nothing
カルバモイルチオ)ベンゾチアゾール		Carbamoyl thio) benzothiazole		
2-(4'-モルホリノジチオ) 無	無	2-(4'-morpholino dithio)	non	nothing
ベンゾチアゾール		Benzothiazole		
(S-メチルイソチオ尿素硫酸塩のみ) 無	有	(Only S-methylisothiurea sulfate)		presence or absence

【0044】(2)含イオウ化合物 Aは、2-メルカプトベンゾチアゾール、X=1は一定；

[0044] (2) As for sulfur-containing compound A, as for 2-mercaptobenzothiazole and X=1 uniformity;

表 5

Table 5

含イオウ化合物 B (Y=5)
銀の置換

浴の濁り

Substitution of turbidity silver of sulfur-containing compound B(Y=5) bath

1-アセチル-2-チオ尿素 無	無	1-acetyl-2-thiourea	non	nothing
塩酸ベンジルイソチオ尿素 無	無	Benzyl isothiurea hydrochloride	non	nothing
2-マロニルチオ尿素 無	無	2-malonyl thiourea	non	nothing
1-ナフチルチオ尿素 無	無	1-naphthyl thiourea	non	nothing
トリブチルチオ尿素 無	無	Tributyl thiourea	non	nothing

(2-メルカプトベンゾチアゾールのみ) 有
無

(Only 2-mercaptobenzothiazole) presence or absence

【0045】3.チオ尿素系とその他の含イオウ化合物の
組み合わせ：(1)含イオウ化合物 Aは、N,N'-ジフェ
ニルチオ尿素、X=5は一定；

[0045] Combination of 3. thiourea base and other sulfur-contai
ning compound: as for (1) sulfur-containing compound A, as
for N,N'-di phenylthiourea and X=5 uniformity;

表 6

Table 6

含イオウ化合物 B (Y=1) 浴の濁
り 銀の置換

Substitution of turbidity silver of sulfur-containing compo
und B(Y=1) bath

2-ベンゾキサゾールチオール 無
無

2-benzoxazole thiol non nothing

ジエチルジチオカルバミン酸 無
無

Diethyl dithiocarbamic acid non nothing

ジエチルアンモニウム

Diethyl ammonium

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム 無
無

Sodium diethyl dithiocarbamate non nothing

三水和物

Trihydrate

チオグリコール酸 無
無

Thioglycolic acid non nothing

チオジグリコール酸 無
無

Thiodiglycolic acid non nothing

(N,N'-ジフェニルチオ尿素のみ) 有
無

(Only N,N'-di phenylthiourea) Presence or absence

【0046】(2)含イオウ化合物 Aは、ジエチルジチオ
カルバミン酸ナトリウム三水和物、X=1は一定；

[0046] (2) As for sulfur-containing compound A, as for sodium
diethyl dithiocarbamate trihydrate and X=1 uniformity;

表 7

Table 7

含イオウ化合物 B (Y=5) 浴の濁

Substitution of turbidity silver of sulfur-containing compou

り 銀の置換

nd B(Y=5) bath

1-アセチル-2-チオ尿素 無

1 - acetyl - 2 - thiourea non nothing

塩酸ベンジルイソチオ尿素 無

Benzyl isothiurea hydrochloride non not
hing

2-マロニルチオ尿素 無

2 - malonyl thiourea non nothing

1-ナフチルチオ尿素 無

1 - naphthyl thiourea non nothing

トリブチルチオ尿素 無

Tributyl thiourea non nothing

(ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム 有
無

(sodium diethyl dithiocarbamate presence or absence

三水和物のみ)

Only trihydrate)

【0047】試験例 3

[0047] Test Example 3

実施例1～6で得られためっき浴を使用し、下記の条件
で30mm×10mmの銅板にめっきを行った。Plating bath which is acquired with Working Example 1 to 6 was
used, with the below-mentioned condition plating was done in
copper plate of 30 mm X 10 mm

【0048】(めっき条件)

[0048] (plating condition)

陰極電流密度 4 A / dm²
浴 温 25 °CCathode current density 4 A/dm²
Bath temperature 25 °C

攪 拌 ゆるやかなスターラー攪拌

攪 拌 lenient stirrer agitation

膜 圧 5 μm

Film pressure 5 m

【0049】実施例1～6のめっき浴を使用して加工し
ためっき済み銅板は、どれも均一で微細な結晶を持つめ
っき皮膜を有するものであった。[0049] Using plating bath of Working Example 1 to 6, plated c
opper sheet which it processes was something which possesses
plated film which every one has microscopic crystal with the
uniform

【0050】

[0050]

【発明の効果】本発明の銀および銀合金めっき浴により
得られる銀および銀合金被膜は、従来のシアン化物系め
っき浴で得られる銀あるいは銀合金めっき皮膜と同等の
緻密性を有するものである。そして、本発明の銀および
銀合金めっき浴は、人体に悪影響を及ぼすシアン系化合
物を含まないため、安全性や公害防止の面から有利なも[Effects of the Invention] Silver and silver alloy coating which
are acquired by silver and silver alloy plating bath of this
invention are something which possesses fineness which is equal
to the silver or silver alloy plated film which is acquired with
conventional cyanide plating bath. silver and silver alloy
plating bath of and this invention because cyanide

のである。

compound which causes adverse effect to human body is not included, are beneficial ones from aspect of safety and pollution prevention.

以 上

From here top of